

AA



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(19)

(11) Número de publicación: **2 152 143**

(21) Número de solicitud: 009800269

(51) Int. Cl.⁷: C01B 37/00

C01B 37/02

C01B 39/48

B01J 29/04

B01J 29/89

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **06.02.1998**

(71) Solicitante/s:

Universidad Politécnica de Valencia
Centro de Transferencia de Tecnología
Camino de Vera s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2001**

(72) Inventor/es:

Camblor Fernández, Miguel Angel;
Corma Canós, Avelino;
Villaescusa Alonso, Luis Angel y
Díaz Cabañas, María José

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.01.2001

(74) Agente: No consta

(54) Título: **Síntesis de zeolitas y zeotipos de poro grande.**

(57) Resumen:

Síntesis de zeolitas y zeotipos de poro grande. Se describe un método de síntesis de materiales zeolíticos de poro grande relacionados estructuralmente con la zeolita Beta, que no requiere la presencia de cationes alcalinos en la mezcla de síntesis y en el que se utilizan aniones F⁻, cationes orgánicos y un bajo pH, teniendo la mezcla de síntesis una composición, en términos de relaciones molares, de

 $H_2O/SiO_2 = 4-50$, preferiblemente 4-20,
más preferiblemente 4-8,
 $SiO_2/X_2O_3 = 10-\infty$, preferiblemente >14,
 $R^{n+}/(nSiO_2) = 0.125-0.80$, preferiblemente
0.15-0.72
 $F^-/SiO_2 = 0.1-2$, preferiblemente 0.1-0.8.

donde X es un elemento trivalente, preferiblemente Al, Rⁿ⁺ es un aditivo orgánico de carga +n, y el pH tras finalizar la cristalización es de 6-12, preferiblemente 8-9.5.

Preferentemente, en el método de la invención, la mezcla de reacción se calienta a 363-473K.

ES 2 152 143 A1

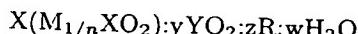
DESCRIPCION

Síntesis de zeolitas y zeotipos de poro grande.
Campo técnico de la invención

La presente invención se engloba en el campo de los materiales cristalinos microporosos, especialmente en el de las zeolitas y de los zeotipos.

Antecedentes de la invención

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos de composición variable caracterizados por una red cristalina de tetraedros TO_4 (donde T representa normalmente Si y Al, pero también puede representar Ti, Ge, B, Ga,..., en cuyo caso se habla de zeotipos) que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Cuando algunos de los átomos T presentan un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se compensan mediante la presencia en los canales o cavidades de cationes orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas orgánicas, sales y H_2O , por lo que, de manera general, la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:



donde M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes; y R es una o varias sustancias orgánicas o una sal. Aunque la naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w pueden, en general, ser variados mediante tratamientos postsíntesis, la composición química de un material zeolítico (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un rango característico de cada zeolita o zeotipo y de su método de obtención.

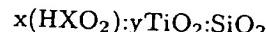
Por otro lado, un material zeolítico se caracte-
riza además por su estructura cristalina, que define su sistema de canales y cavidades y da lugar a un patrón de difracción de rayos X específico. De esta manera, las zeolitas y zeotipos se diferen-
cian entre sí por su rango de composición química más su patrón de difracción de rayos X. La intensidad de las líneas de difracción, por referencia a una muestra patrón adecuada, pueden ser utilizadas como indicación de la "cristalinidad". Este concepto puede referirse tanto a la cantidad de materia de una fase cristalina en un sólido que contiene además otras fases (por ejemplo, un sólido amorfo) o a la "perfección" estructural del sólido. Tanto la estructura cristalina más o menos perfecta como la composición química deter-
minan además las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita o zeotipo y su aplicabilidad en dife-
rentes procesos industriales. Otras características de la zeolita que pueden tener una gran influen-
cia en su aplicabilidad son el tamaño de cristal y la presencia de defectos reticulares. Tanto es-
tas propiedades como la composición química del material pueden ser altamente dependientes del
método de preparación y/o de tratamientos pos-
teriores.

La zeolita Beta (US Pat. 28,341) es un ma-
terial cristalino microporoso caracterizado por su
estructura cristalina, que determina un patrón de
difracción de rayos X específico y un sistema de
cañales único, y por su composición química, que
puede ser representada por la fórmula empírica



donde $\text{x} < 1$, $\text{y} = 5-100$, w es hasta alrededor de 4 y TEA representa el catión tetraetilamonio. En general, la zeolita Beta se sintetiza en presencia de cationes alcalinos y el producto cristalino pre-
senta habitualmente un tamaño de cristal entre 0,1 y 1 μm . Para que la zeolita presente pro-
piedades de adsorción, es necesario que el ma-
terial sintetizado se calcine para descomponer el
catión tetraetilamonio y liberar el volumen vacío
intrazeolítico. Habitualmente, este proceso de
calcinación va acompañado de una considerable
pérdida de cristalinidad y de un proceso de desa-
luminización. La pérdida de cristalinidad puede
ser debida a un proceso de amortización parcial
del material, que conlleva una pérdida de las pro-
piedades específicas de la zeolita en procesos ca-
talíticos. También puede ser debida a un gran
aumento de la concentración de defectos reticu-
lares (tipo Si-OH), lo cual afecta a las propieda-
des fisicoquímicas del material y a su estabilidad
en ulteriores procesos térmicos (como los que se
requieren para regenerar un catalizador en diver-
sos procesos de transformación de hidrocarburos,
como el craqueo catalítico de hidrocarburos). El
proceso de desaluminización entraña la pérdida
de Al de la red y, por tanto, de los correspondien-
tes centros ácidos Bronsted, y da lugar a especies
de aluminio extrarrred, que pueden ser de muy di-
verso tipo y tener importantes consecuencias en
la actividad del material. Si la síntesis se rea-
liza en presencia de cationes alcalinos es necesaria
realizar un intercambio catiónico para obtener
la forma ácida, activa en procesos catalíticos de
transformación de hidrocarburos.

Un zeotipo isomorfo a la zeolita Beta puede
ser sintetizado también con átomos de Ti en la
red, de acuerdo con la patente española 2.037.596.
En este caso, el zeotipo puede ser utilizado como
catalizador en procesos de oxidación selectiva
de productos orgánicos usando H_2O_2 o hidro-
peróxidos o peróxidos orgánicos como agente oxi-
dante. En este caso, la composición química del
material, en su estado anhídrido y calcinado, puede
ser representada por la fórmula

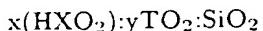


donde X es un catión trivalente (Al, Ga, B, ...), e
y puede tomar valores entre 0 y 0,1.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo
método de síntesis de materiales zeolíticos de
poro grande relacionados estructuralmente con la
zeolita Beta, caracterizado por el relativamente
bajo pH del medio de síntesis y la utilización de
aniones F^- como mineralizante, y a los mate-
riales obtenidos, caracterizados por una alta es-
tabilidad térmica, baja concentración de defec-
tos SiO^- o SiOH , amplio rango de composición
química y porque su calcinación permite obtener

la forma ácida sin recurrir a procesos de intercambio catiónico. Esto es, el material en forma calcinada responde a la fórmula empírica



donde T es un elemento tetravalente distinto al Si (Ti, V...), X es un elemento trivalente (Al, Ga, Fe, B, Cr...), x posee un valor inferior a 0,2, pudiendo ser asimismo 0 e y puede tomar valores entre 0 y 0.1. Se reivindica también el uso de los materiales obtenidos en procesos catalíticos de transformación de hidrocarburos e hidrocarburos funcionalizados. Cuando y no es cero, el material (Ti-Beta, V-Beta, etc.) es reivindicado también en procesos de oxidación selectiva de compuestos orgánicos usando H_2O_2 o peróxidos o hidroperóxidos orgánicos.

Tal método de preparación se basa en el calentamiento a temperaturas de 363-473K, preferentemente 403-423K, de una mezcla de reacción que contiene una fuente de silicio (sílice amorfa, sílice coloidal, gel de sílice, tetraalquilortosilicato, etc., preferiblemente sílice amorfa o tetraetilortosilicato), opcionalmente una fuente de aluminio (óxido o hidróxido de aluminio, otra sal de aluminio, aluminato de un catión orgánico o aluminio metálico, preferentemente aluminio metálico o hidróxido de aluminio) u otro elemento trivalente (Cr, Ga, B, Fe,...), opcionalmente una fuente de Ti (alcóxido o haluro, preferentemente tetraetóxido, tetrapropóxido o tetrabutatóxido de Ti), V (como, por ejemplo sulfato de vanadio) u otro elemento tetravalente, un catión orgánico director de estructura, opcionalmente H_2O_2 , una fuente de aniones F^- y agua, evitándose la presencia de cationes alcalinos. Las fuentes de aniones F^- y de cationes orgánicos se eligen de tal forma que el pH final, después de producirse la cristalización, esté en el rango 6 a 12, preferiblemente en el rango 8-10.

La composición de la mezcla de síntesis se caracteriza por los siguientes rangos de relaciones molares:

$$H_2O/SiO_2 = 4-50, \text{ preferiblemente } 4-20, \\ \text{más preferiblemente } 4-8$$

$$SiO_2/X_2O_3 = 10-\infty \text{ preferiblemente mayor de } 14$$

$$R^{n+}/(nSiO_2) = 0.125-0.80, \text{ preferiblemente } 0.15-0.72$$

$$HF/SiO_2=0.1-2, \text{ preferiblemente } 0.1-0.8$$

$$SiO_2/TO_2=4-\infty, \text{ preferiblemente } 20-\infty$$

$$H_2O_2/TO_2=0-50, \text{ preferiblemente } 0-20$$

donde T representa un elemento tetravalente (Ti, V,...), X un elemento trivalente (Al, B, Ga, Cr, Fe,...) y R^{n+} es un catión orgánico de carga $+n$.

Para la preparación de zeotipos conteniendo Ti, Cr o V y con un patrón de difracción de rayos X esencialmente similar a los de las figuras 1 a 4, sin requerir la presencia de cationes alcalinos en la mezcla de síntesis y por utilizar aniones F^- y un bajo pH, la mezcla tiene, según la invención, una composición, en términos de relaciones molares,

dentro de los rangos

$$H_2O/SiO_2 = 4-50, \text{ preferiblemente } 4-20.$$

más preferiblemente 4-8.

$$TO_2/SiO_2 = 0-0.25, \text{ preferiblemente, } 0.01-0.05,$$

$$SiO_2/X_2O_3 = 10-\infty, \text{ preferiblemente } 100-\infty, \\ \text{más preferiblemente } >1000.$$

$$R^{n+}/SiO_2 = 0.125-0.80, \text{ preferiblemente }$$

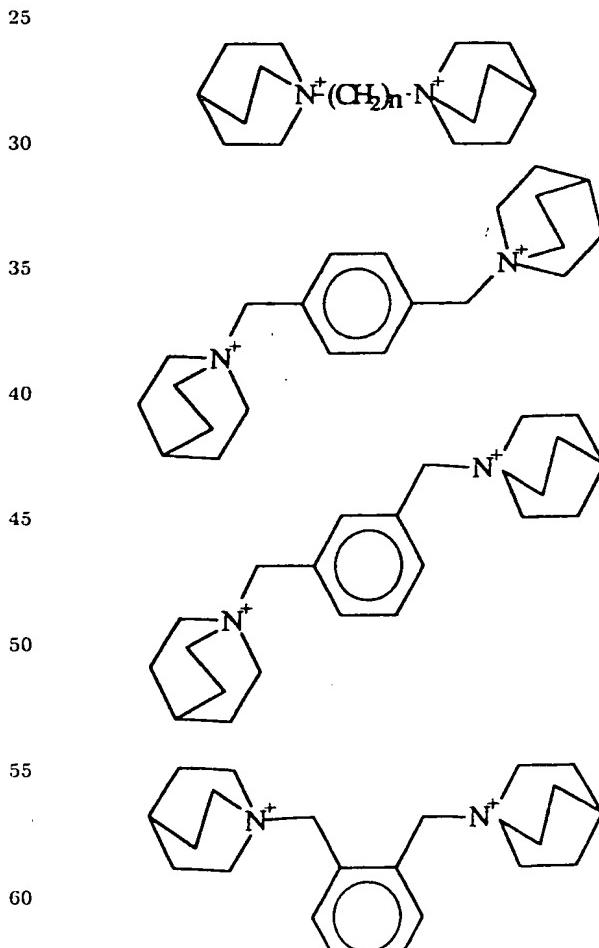
0.15-0.72,

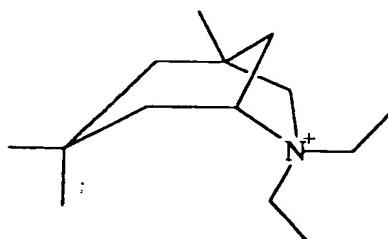
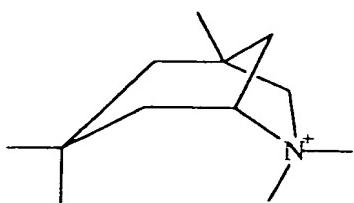
$$F^-/SiO_2 = 0.1-2, \text{ preferiblemente } 0.1-0.8.$$

$$H_2O_2/F^- = 0-50, \text{ preferiblemente } 0-20,$$

donde T es Ti, Cr o V, R^{n+} es un aditivo orgánico de carga $+n$, X es un elemento trivalente y donde el pH, al finalizar la cristalización está en el rango 6-12, preferiblemente 8-9.5.

Una diferencia importante de éste método de síntesis con respecto a los anteriores es el uso de nuevos cationes orgánicos directores de estructura, además del ya conocido tetraetilamonio. Entre los nuevos cationes orgánicos usados se encuentran los que se indican a continuación:

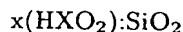




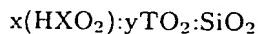
Al objeto de favorecer la cristalización puede ser conveniente, aunque no necesario, la adición a la mezcla de reacción de cristales de zeolita Beta para que actúen como semillas. Estos cristales pueden ser añadidos como un sólido seco, como una suspensión de los cristales en un líquido adecuado o como un gel preorganizado. Una siembra particularmente adecuada para la zeolita Beta se describe en nuestra solicitud de patente P9501552.

A diferencia de otros métodos de síntesis, que requieren la centrifugación para separar la zeolita, el método objeto de la presente invención permite separar la zeolita de sus aguas madres por filtrado. Como resultado se obtienen materiales relacionados estructuralmente con la zeolita Beta de muy alta cristalinidad que pueden ser calcinados para eliminar el material orgánico oculto con baja o nula pérdida de cristalinidad.

Así, cuando se somete una zeolita preparada según el método de la presente invención, a una calcinación a temperaturas en el rango 570-1270K, preferiblemente en el rango 570-870K, se produce la eliminación de material orgánico oculto con pérdidas de cristalinidad inferiores al 20% y se obtiene, en el caso de la calcinación de una zeolita, una zeolita ácida de composición, en su estado anhidro,



donde x posee un valor inferior a 0,2, pudiendo ser asimismo cero, y X es un elemento trivalente. Por otra parte, cuando se somete un zeotipo contenido Ti, Cr o V, a una calcinación a temperaturas en el rango 570-1270K, preferiblemente en el rango 570-870K, se produce la eliminación de material orgánico oculto con pérdidas de cristalinidad inferiores al 20% y se obtiene un zeotipo de composición, en su estado anhidro,



donde T es Ti, Cr o V, y está en el rango 0-0,1, X es un elemento trivalente y x es inferior a 0,2, pudiendo ser asimismo 0.

Otra diferencia importante con respecto a otros métodos de síntesis de zeolita y zeotipos relacionados estructuralmente con la zeolita Beta reside en el alto rendimiento en la incorporación de Al y Si a la zeolita cuando se sigue el procedimiento de la presente invención en su forma aluminosilicato. Dicho rendimiento puede definirse como peso de Al o Si en la zeolita dividido por peso de Al o Si en la mezcla de síntesis y multiplicado por cien. De acuerdo con la literatura (M.A. Camblor y col., Zeolites, 1991, 11, 792) la incorporación de Si a la zeolita Beta es típicamente inferior a un 60% y disminuye drásticamente al aumentar la relación Si/Al, lo que se traduce en la imposibilidad de sobrepasar el límite de relación Si/Al=100. Según el método de la presente invención, el rendimiento en la incorporación tanto de Si como de Al es, en todos los casos, superior al 90%, lo que permite superar el citado límite de relación Si/Al, pudiéndose incluso obtener la zeolita puramente silícea y zeotipos conteniendo Ti y/o V sin Al u otro elemento trivalente. Este alto rendimiento en la incorporación de Si y Al a la zeolita supone una notable ventaja del método de la presente invención, ya que permite una reducción del coste de producción de la zeolita y una mejora considerable en la necesidad de tratamiento y/o reciclado de las aguas residuales.

El producto sólido obtenido posee un patrón de difracción (radiación CuK α , Fig. 1, 2 y 3) esencialmente coincidente con el de la zeolita Beta (US Pat 28,341), aunque se observa, en general, una mayor definición de los picos de difracción. La estructura propuesta para esta zeolita es un intercrecimiento de dos o más polimorfos y es teóricamente posible la obtención de materiales diferentes en función de la naturaleza de los polimorfos presentes, su concentración relativa y el tamaño de los microdominios que contienen un único polimorfo (Newsam, J.M., Treacy, M.M.J., Koetsier, W.T., de Gruyter, C.B., Proc. R. Soc. Lond. A, 1988, 420, 375). Las diferencias existentes entre los difractogramas de las muestras obtenidas usando diferentes cationes orgánicos directores de estructura (Figuras 1 a 5) sugieren la existencia de variaciones apreciables en la naturaleza, proporción relativa y/o tamaño de los dominios de distintos polimorfos en los materiales objeto de la presente invención. La alta cristalinidad de los materiales se evidencia cuando se mide el área de los picos y se compara con una zeolita Beta de alta cristalinidad obtenida por otros métodos, obteniéndose valores iguales o superiores al 100%. La mejor definición y resolución de los picos puede achacarse a la ausencia casi total de defectos de conectividad del tipo Si-O⁻ o Si-OH, y no sólo a un mayor tamaño de cristal, ya que éste se encuentra usualmente dentro de los rangos típicos para esta zeolita (<4 μ m, generalmente <0,5 μ m).

En cuanto a la composición química de la zeolita obtenida, el método de la presente invención permite la síntesis de materiales con una relación Si/Al molar variable en el rango 5- ∞ , manteniendo siempre la alta cristalinidad. El límite inferior de este rango está condicionado por el máximo contenido en cationes orgánicos directores de estructura que pueden alojar los canales

zeolíticos.

Las aplicaciones del material obtenido por el presente método y que se reivindican en la presente memoria son:

- preparación de membranas zeolíticas sobre soportes.
- aditivo de catalizadores de craqueo catalítico.
- componente activo o aditivo en catalizadores de isomerización de parafinas ligeras.
- catalizador de hidrocraqueo.
- catalizador de hidrocraqueo suave.
- catalizador de desparafinado e isodesparafinado.
- catalizador de alquilación de isoparafinas con olefinas y alquilación de aromáticos con olefinas y alcoholes.
- catalizador de oxidación selectiva de compuestos orgánicos usando H_2O_2 o peróxidos o hidroperóxidos orgánicos: oxidación de alcanos a alcoholes y cetonas; oxidación de alcoholes a cetonas; hidroxilación de aromáticos; epoxidación de olefinas; oxidación de tioéteres a sulfóxidos y sulfonas; amoximación de ciclohexanona a ciclohexanonaoxima con NH_3 ; etc.

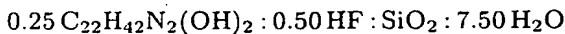
Ejemplos

A continuación, se describirán algunos ejemplos de realización de la invención.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un material pura sílice relacionado estructuralmente con la zeolita Beta, usando el catión orgánico director de estructura octametilenbisquinuclidinio.

Se hidrolizan 26.00g de tetraetilotortosilicato (TEOS) en 35.25 g de una disolución 1.77 N de hidróxido de octametilendiquinuclidinio y 11.25 g de agua. Se agita hasta evaporación completa del etanol producido y se añaden 2.60 g de HF (48%, aq). La composición final de la mezcla, teniendo en cuenta la evaporación de agua es



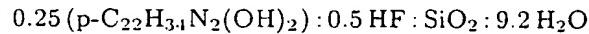
El sólido se reparte en autoclaves de acero provistos de una funda interna de teflón, los cuales se calientan a la temperatura de cristalización a la vez que se mantienen rotando (60 rpm). Después los autoclaves se enfrián y se filtra su contenido. Los sólidos obtenidos después de 4 días a 175°C, o 4 días a 150°C o 12 días a 135°C son materiales cristalinos cuyo patrón de difracción de rayos X es similar al de la zeolita Beta. El difractograma del sólido obtenido a 175°C se muestra en la Figura 1.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de un material pura sílice relacionado estructuralmente con la zeolita Beta, usando como catión orgánico director de estructura α,α' -diquinuclidinio-p-xileno.

Se hidrolizan 25,62 g de TEOS en 64.18 g de una disolución 0.96 m en OH⁻ del catión orgánico director de estructura α,α' -diquinuclidinio-p-xileno en forma hidróxido, y se deja la mezcla en agitación hasta evaporación completa del etanol producido. Se añade 2.56 g de HF (48%, aq) y la mezcla resultante se introduce en autoclaves de acero provistos de una funda interna de teflón.

La composición final del gel, teniendo en cuenta el agua perdida por evaporación es



Los autoclaves se introducen a 175°C y se mantienen en rotación (60 rpm) durante 4 días. El sólido obtenido tras la filtración del contenido del autoclave presenta el difractograma de rayos X de la Figura 2.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de un material pura sílice relacionado estructuralmente con la zeolita Beta, usando como catión orgánico director de estructura α,α' -diquinuclidinio-m-xileno.

Se sigue el procedimiento anterior, usando esta vez dihidróxido de α,α' -diquinuclidinio-m-xileno como catión orgánico director de estructura. La composición final del gel en este caso fue

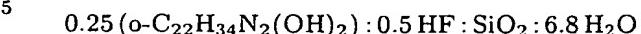


Tras 5 días de calentamiento en rotación a 175°C se obtiene un material que presenta el difractograma de la Figura 3.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de un material pura sílice relacionado estructuralmente con la zeolita Beta, usando como catión orgánico director de estructura α,α' -diquinuclidinio-o-xileno.

Se sigue el procedimiento anterior, usando esta vez dihidróxido de α,α' -diquinuclidinio-o-xileno como catión orgánico director de estructura. La composición final del gel en este caso fue

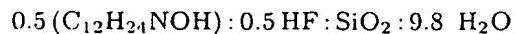


Tras 4 días de calentamiento en rotación a 175°C se obtiene un material que presenta el difractograma de la Figura 4.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de un material pura sílice relacionado estructuralmente con la zeolita Beta, usando como catión orgánico director de estructura 1,3,3,N,N pentamethyl-6-azoniobiciclo [3.2.1.] octano

21.89 g de TEOS se hidrolizan en 35.02 g de una disolución 1.49 m en OH⁻ de hidróxido de 1,3,3,N,N pentamethyl-6-azoniobiciclo [3.2.1.] octano. Se agita permitiendo la evaporación completa del etanol formado. Se añade 2.18 g de HF (48%, aq) y la mezcla obtenida se reparte en autoclaves de acero provistos de una funda interior de teflón. La composición final del gel es



La cristalización se lleva a cabo a 150°C con rotación de los autoclaves (60 rpm). Tras 20 días

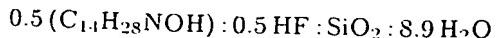
de calentamiento el sólido filtrado presenta el difractograma de la Figura 5.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de un material puro sílice relacionado estructuralmente con la zeolita Beta, usando como catión orgánico director de estructura N,N dietil-1,3,3-trimetil-6-azoniobiciclo [3.2.1]octano.

20.80 g de TEOS se hidrolizan en 35.45 g de una disolución 1.40 m en OH⁻ de hidróxido de N,N dietil-1,3,3-trimetil -6-azoniobiciclo [3.2.1.] octano. Se agita permitiendo la evaporación com-

pleta del etanol formado. Se añade 2.08 g de HF (48 %, aq) y la mezcla obtenida se reparte en autoclaves de acero provistos de una funda interior de teflón. La composición final del gel es



La cristalización se lleva a cabo a 150°C con rotación de los autoclaves (60 rpm). Tras 21 días de calentamiento el sólido filtrado presenta el difractograma de la Figura 6.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de zeolitas y zeotipos con un patrón de difracción de rayos X esencialmente coincidente con los de las figuras 1-6, **caracterizado** por no requerir la presencia de cationes alcalinos en la mezcla de síntesis y por utilizar aniones F^- , cationes orgánicos y un bajo pH, y porque la mezcla tiene una composición, en términos de relaciones molares, dentro de los rangos

$$\begin{aligned} H_2O/SiO_2 &= 4-50, \text{ preferiblemente } 4-20, \\ &\quad \text{más preferiblemente } 4-8, \\ SiO_2/X_2O_3 &= 10-\infty, \text{ preferiblemente } >14, \\ R^{n+}/(nSiO_2) &= 0.125-0.80, \text{ preferiblemente } \\ &\quad 0.15-0.72 \\ F^-/SiO_2 &= 0.1-2, \text{ preferiblemente } 0.1-0.8, \end{aligned}$$

donde X es un elemento trivalente, preferiblemente Al, R^{n+} es un aditivo orgánico de carga +n y el pH tras finalizar la cristalización está en el rango 6-12, preferiblemente 8-9,5.

2. Un método de preparación de zeotipos conteniendo Ti, Cr o V y con un patrón de difracción de rayos X esencialmente similar a los de las figuras 1 a 4, **caracterizado** por no requerir la presencia de cationes alcalinos en la mezcla de síntesis y por utilizar aniones F^- y un bajo pH, y porque la mezcla tiene una composición, en términos de relaciones molares, dentro de los rangos

$$\begin{aligned} H_2O/SiO_2 &= 4-50, \text{ preferiblemente } 4-20, \\ &\quad \text{más preferiblemente } 4-8, \\ TO_2/SiO_2 &= 0-0.25, \text{ preferiblemente } 0.01-0.05, \\ SiO_2/X_2O_3 &= 10-\infty, \text{ preferiblemente } 100-\infty, \\ &\quad \text{más preferiblemente } >1000, \\ R^{n+}/SiO_2 &= 0.125-0.80, \text{ preferiblemente } \\ &\quad 0.15-0.72, \\ F^-/SiO_2 &= 0.1-2, \text{ preferiblemente } 0.1-0.8, \\ H_2O_2/F^- &= 0-50, \text{ preferiblemente } 0-20, \end{aligned}$$

donde T es Ti, Cr o V, R^{n+} es un aditivo orgánico de carga +n, X es un elemento trivalente y donde el pH, al finalizar la cristalización está en el rango 6-12, preferiblemente 8-9,5.

3. Un método de preparación de una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 o un zeotipo conteniendo Ti, Cr o V de acuerdo con la reivindicación 2 en el que se añaden a la mezcla de síntesis cristales de zeolita Beta como promotores de cristalización, pudiendo estos cristales ser

añadidos como sólido, dispersos en una solución adecuada o en forma de un gel parcial o totalmente cristalizado.

4. Un método de preparación de una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1, o un zeotipo conteniendo Ti, Cr o V de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la mezcla de síntesis contiene cationes octametilenbisquiuclidinio, α,α' -diquiuclidinio-p-xileno, α,α' -diquiuclidinio-m-xileno, α,α' -diquiuclidinio-o-xileno, 1,3,3,N,N pentamethyl-6-azoniobiciclo [3.2.1.] octano o N,N dietil-1,3,3-trimetil-6-azoniobiciclo [3.2.1] octano y se calienta a una temperatura en el rango, 363-473K, preferentemente 403-423K, para producir la cristalización del material.

5. Una zeolita de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4, en la que una calcinación a temperaturas en el rango 570-1270K, preferiblemente en el rango 570-870K, produce la eliminación de material orgánico ocluido con pérdidas de cristalinidad inferiores al 20 %, dando lugar a una zeolita ácida de composición, en su estado anhídrido,

$$x(HXO_2):SiO_2$$

donde x posee un valor inferior a 0,2, pudiendo ser asimismo cero, y X es un elemento trivalente.

6. Un zeotipo conteniendo Ti, Cr o V de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 y 4, en la que una calcinación a temperaturas en el rango 570-1270K, preferiblemente en el rango 570-870K, produce la eliminación de material orgánico ocluido con pérdidas de cristalinidad inferiores al 20 %, dando lugar a un zeotipo de composición, en su estado anhídrido,

$$x(HXO_2):yTO_2:SiO_2$$

donde T es Ti, Cr o V, y está en el rango 0-0,1, X es un elemento trivalente y x es inferior a 0,2, pudiendo ser asimismo 0.

7. Uso de la zeolita de cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 y 5 como catalizador en procesos de craqueo, hidrocraqueo, hidrocraqueo suave de hidrocarburos y/o hidrocarburos funcionalizados, hidroisomerización de gasolinas de destilación directa, desparafinado e isodesparafinado, alquilación de isoparafinas y olefinas y alquilación de aromáticos con olefinas y alcoholes.

8. Uso de los zeotipos conteniendo Ti, Cr o V de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 y 5 como catalizador en procesos de oxidación selectiva de compuestos orgánicos usando H_2O_2 o peróxidos o hidroperóxidos orgánicos.

ES 2 152 143 A1

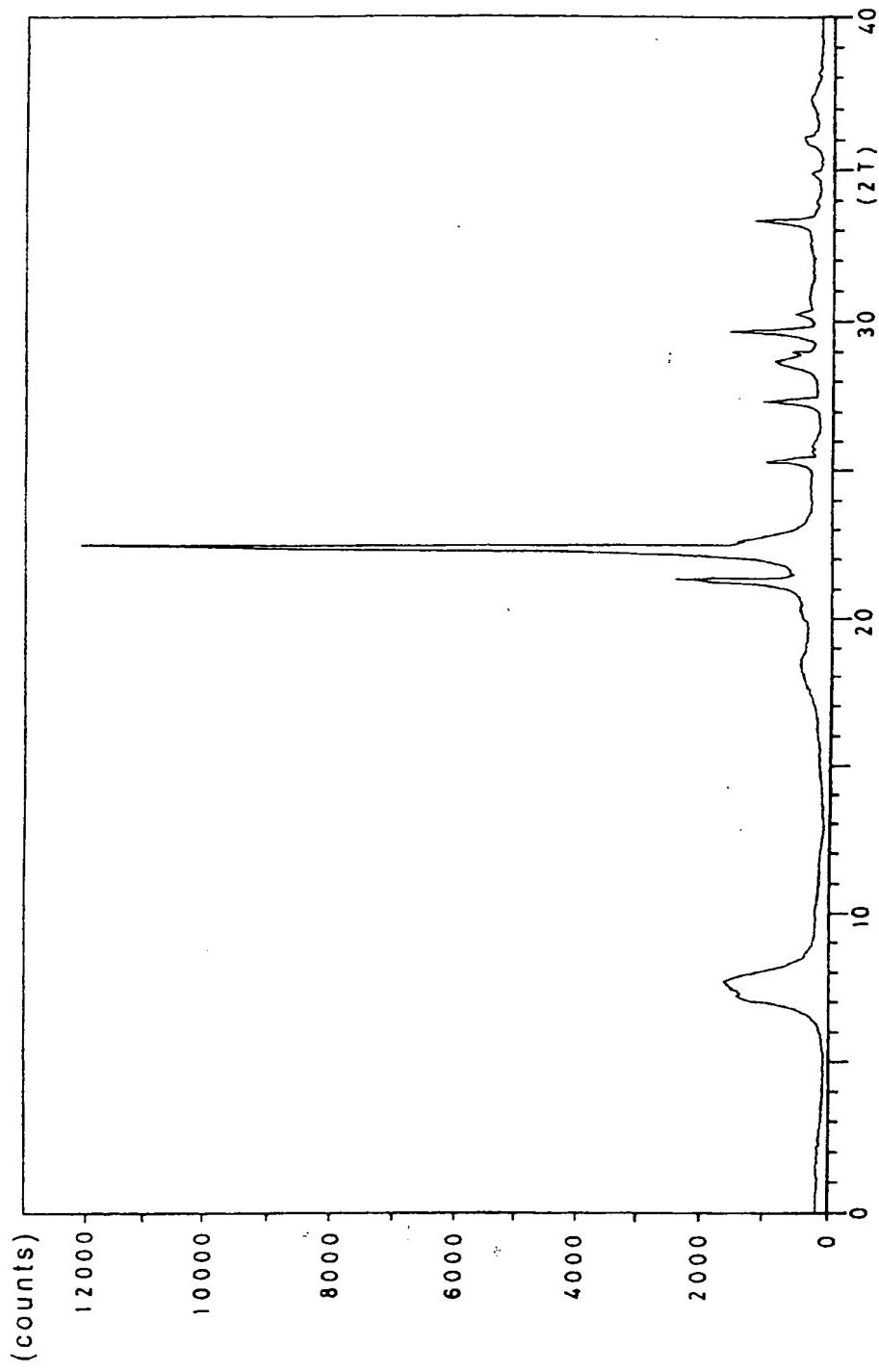


FIG. 1

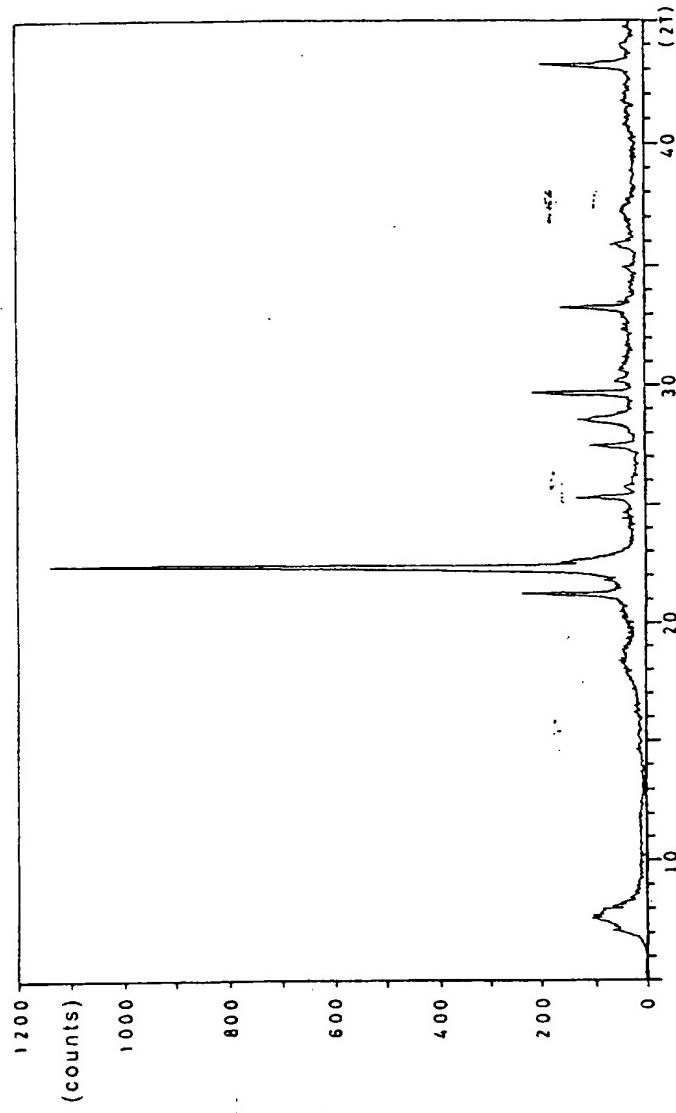


FIG.2

ES 2 152 143 A1

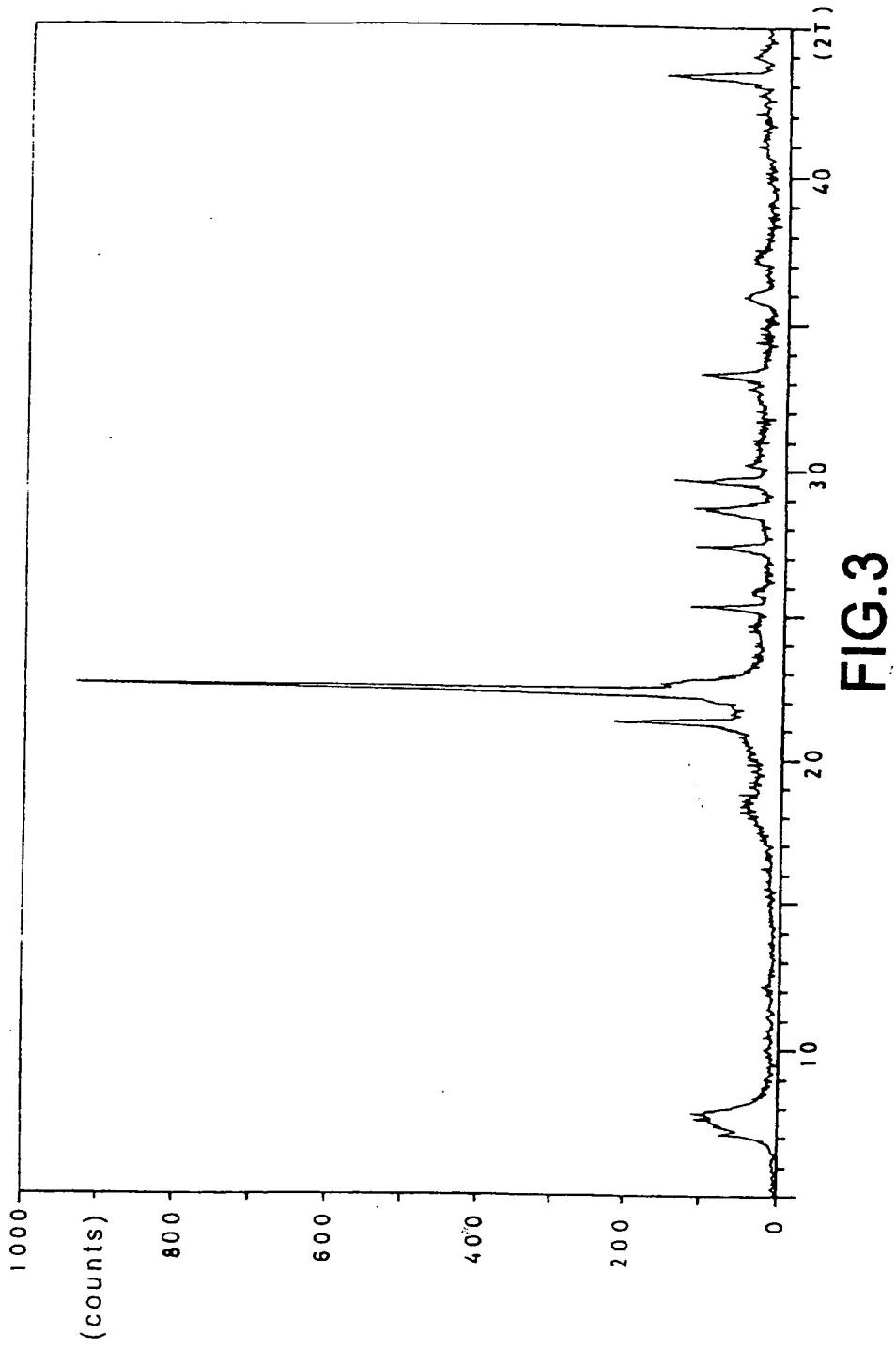


FIG. 3

ES 2 152 143 A1

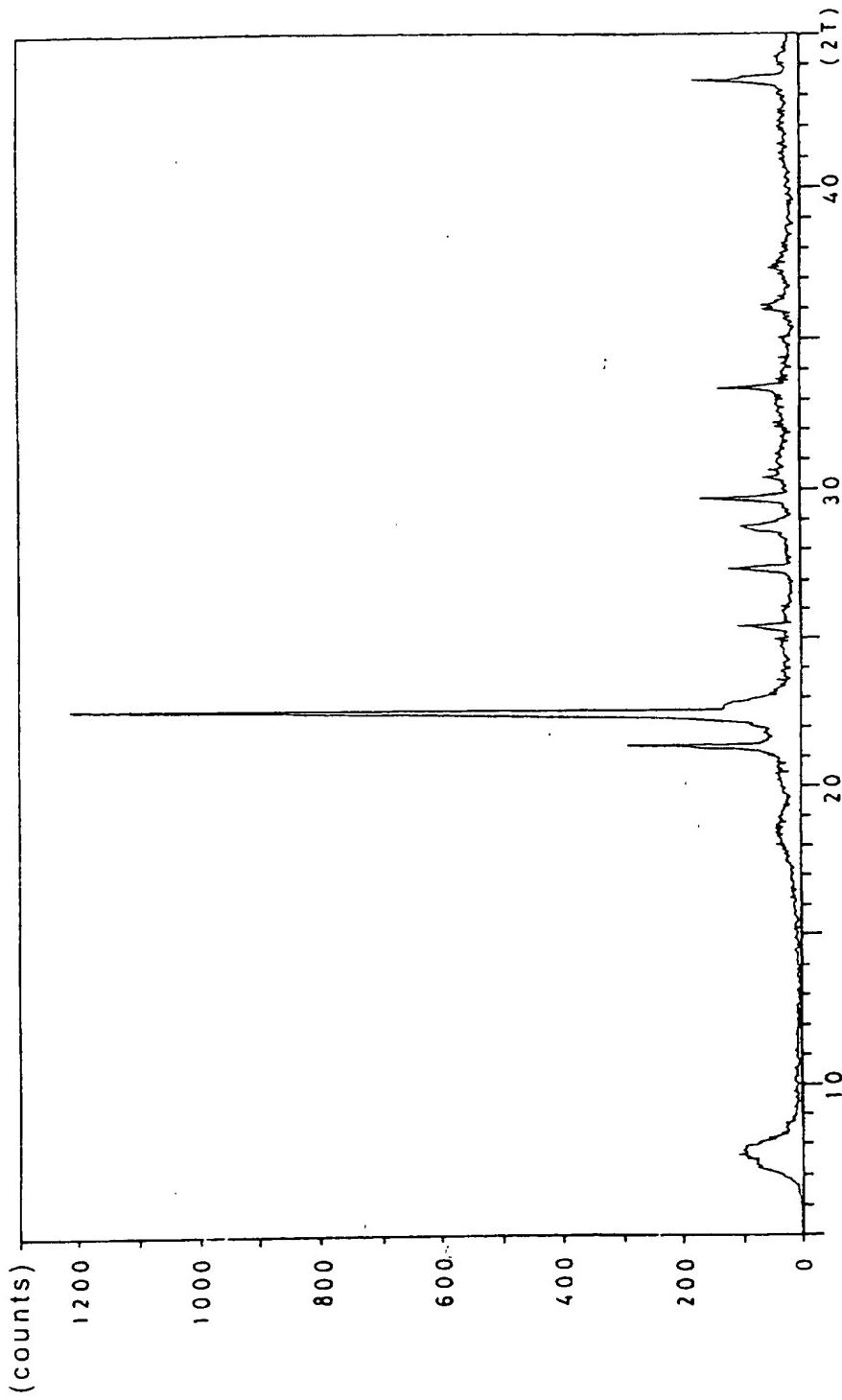


FIG. 4

ES 2 152 143 A1

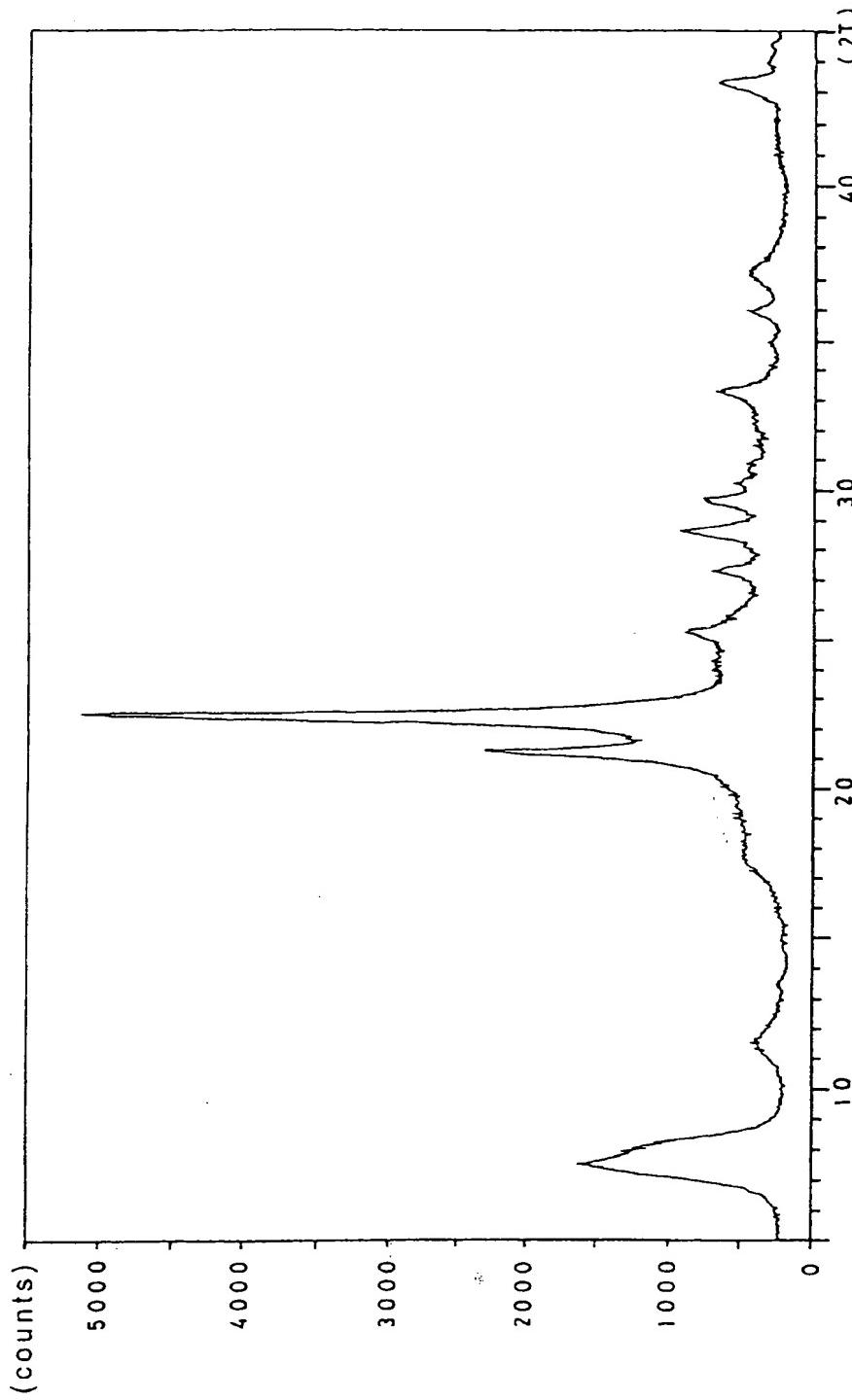


FIG.5

ES 2 152 143 A1

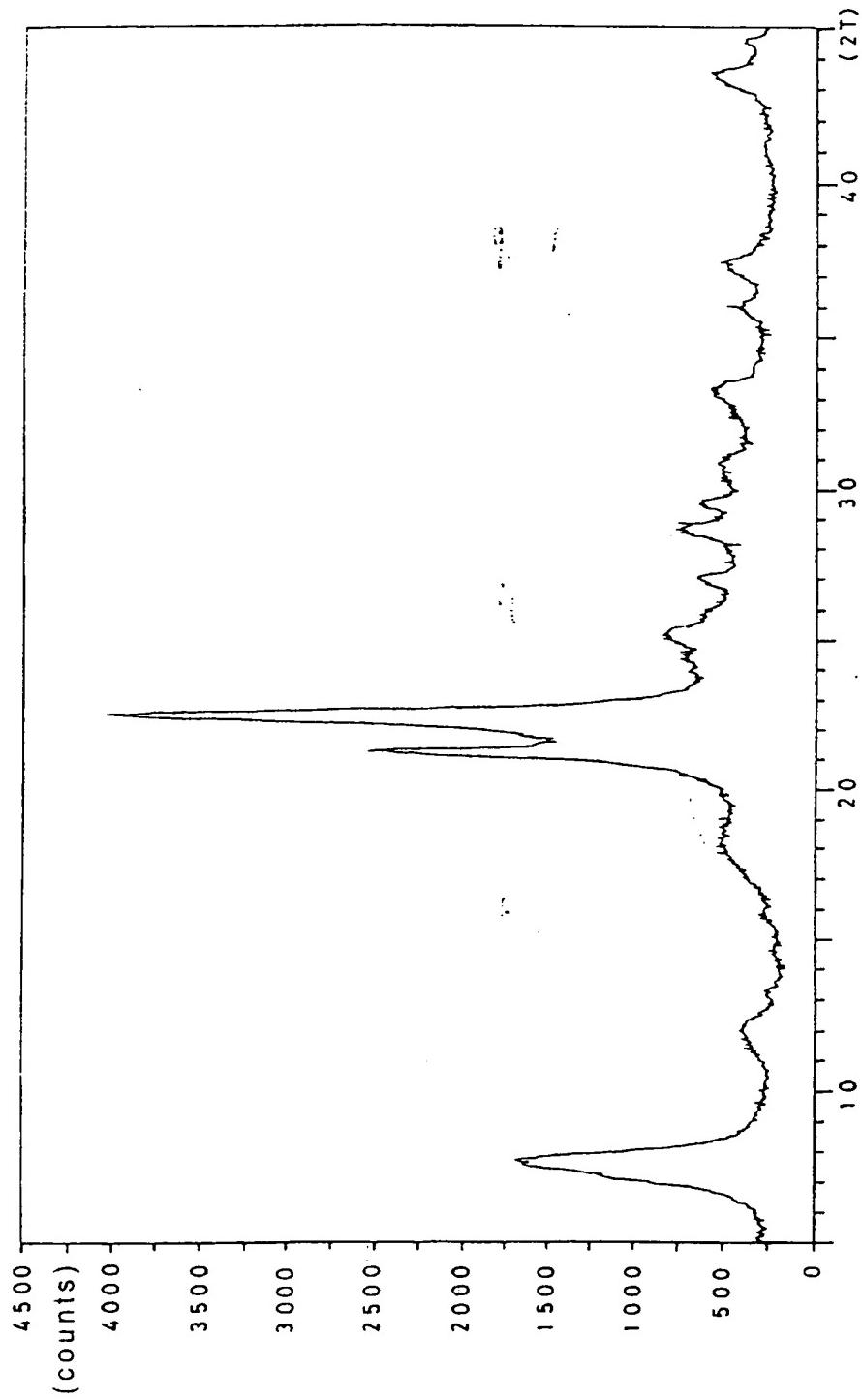


FIG. 6



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ ES 2 152 143

⑯ N.º solicitud: 009800269

⑰ Fecha de presentación de la solicitud: 06.02.1998

⑲ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C01B 37/00, 37/02, 39/48, B01J 29/04, 29/89

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 9733830 A (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS - UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA) 18.09.1997, todo el documento.	1-3,5-8
X	CAMBLOR, M.A. y col.: "Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite-beta free of connectivity defects". Chem. Commun. 1996. Nº 20. Páginas 2365-2366. Todo el documento.	1,2,5-8
X	BLASCO, T. y col.: "Direct synthesis and characterization of hydrophobic Aluminum-free Ti-beta zeolite". J. Phys. Chem. B. Enero 1998. Vol. 102. Nº 1. Páginas 75-88. Página 76.	1-3,7,8
X	EP 419334 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 27.03.1991, todo el documento.	1-3,5,6
A	US 5268161 A (NAKAGAWA, Y.) 07.12.1993, todo el documento.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

30.11.2000

Examinador
N. Vera Gutiérrez

Página
1/1